

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-192210
(43)Date of publication of application : 17.07.2001

(51)Int.Cl. C01G 45/00
H01M 4/02
H01M 4/58
H01M 10/40

(21)Application number : 2000-030751 (71)Applicant : SEIMI CHEM CO LTD
(22)Date of filing : 08.02.2000 (72)Inventor : AZUMA YASUO
KATAYAMA KEIICHI
KAZUHARA MANABU

(30)Priority
Priority number : 11312085 Priority date : 02.11.1999 Priority country : JP

(54) METHOD FOR MANUFACTURING LITHIUM-MANGANESE MULTIPLE OXIDE FOR NON-AQUEOUS LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing lithium-manganese multiple oxide used for a non-aqueous electrolyte lithium secondary battery, which is used in a wide voltage range, has large electric capacity and is excellent in charge and discharge cycle durability, in a short reaction time at a low cost.

SOLUTION: This method for manufacturing lithium-manganese multiple oxide comprises melting salt containing lithium salt to obtain molten salt and adding a manganese-containing compound to the molten salt to react them.

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacturing method of the improved lithium manganese multiple oxide for nonaqueous lithium secondary batteries.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the expectation for small size and the nonaqueous electrolyte secondary battery which is lightweight and has high energy density is growing as portableizing of an electric appliance and cordless making progress. As an active material for nonaqueous electrolyte secondary batteries, the multiple oxide of lithium, such as LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , and LiMnO_2 , and a transition metal is known.

[0003] Research of the multiple oxide of lithium and manganese is briskly done as a cheap material also in it especially these days.

These are used for positive active material and development of the nonaqueous electrolyte secondary battery of the high tension by combining lithium with negative electrode active material, such as occlusion and a carbon material which can be emitted, and high energy density is furthered.

[0004] Generally, the positive active material used for a nonaqueous electrolyte secondary battery becomes lithium which is main active material from the multiple oxide which made transition metals including cobalt, nickel, and manganese dissolve. With kinds of transition metal used, electrode characteristics, such as electric capacity, reversibility, and operating potential, change.

[0005] For example, like LiCoO_2 and $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$. The nonaqueous electrolyte secondary battery which used for positive active material the halite laminar multiple oxide which made cobalt and nickel dissolve, While being able to attain 140 – 160 mAh/g and 190 – 210 mAh/g, and comparatively high capacity density, respectively, the charge and discharge in high voltage regions, such as 2.7–4.3V, show good reversibility. However, there are a problem that the cost of an active material becomes high since cobalt and nickel used as a raw material are expensive, and a problem that reversibility gets worse in the low voltage region not more than 2.5V.

[0006] Various lithium manganese multiple oxides which use on the other hand comparatively cheap manganese as a raw material are proposed. This kind of lithium manganese multiple oxide can be expressed as $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$. Especially, as battery active material, the thing of $0.66 \leq x \leq 5$,

$1 \leq y \leq 5$, and $2 \leq z \leq 12$ is known. For example, it is LiMn_2O_4 , LiMnO_2 , $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_2\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$, and $\text{Li}_{2-3}\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$. However, the suffix sign x, y, and z in an upper type is unrelated to the suffix sign x, y, and z used in the formula of this invention.

[0007] Although the elevated-temperature solid phase reaction of a lithium compound powder solid and a manganese compound powder solid, the sol-gel method which uses a lithium compound solution and a manganese compound solution as a starting material, etc. are usually known as a manufacturing method of these lithium manganese multiple oxide, A manufacturing

method of the active material which can be mass-produced by high capacity, high energy density, high durability, and low cost is desired.

[0008]The nonaqueous electrolyte secondary battery which used for the active material the spinel type multiple oxide which consists of LiMn_2O_4 . In addition to the problem that capacity is as low as 100 – 120 mAh/g compared with an above-mentioned cobalt system and nickel series active material, and charge-and-discharge cycle durability is scarce, there is also a problem of deteriorating quickly in the low voltage region below 3V.

[0009]Since the nonaqueous electrolyte secondary battery which used for the active material the multiple oxide which consists of LiMnO_2 which similarly uses cheap manganese as a raw material can operate from LiMn_2O_4 to the low voltage region before and behind 2V, high capacity is expectable, but. There is a problem that charge-and-discharge endurance is still scarcer than LiMn_2O_4 .

[0010]As this LiMnO_2 , prismatic crystal LiMnO_2 which consists of beta- NaMnO_2 mold structure, and monoclinic phase LiMnO_2 of the stratified rock salt type structure which consists of alpha- NaMnO_2 mold structure are known. Prismatic crystal LiMnO_2 is lacking in charge-and-discharge cycle durability. Composition of monoclinic LiMnO_2 , By presenting ionic exchange with alpha- NaMnO_2 compounded with the usual solid reaction method at the temperature of 300 ** or less in the nonaqueous solvent containing Li ion. It is carried out (A. R.Armstrong and P.G.Bruce, NATURE, Vol.381, p499–1996).

[0011]Carrying out direct synthesis is also already proposed by carrying out water heat treatment of the managanic acid ghost in the lithium salt solution under alkali-metal-hydroxide coexistence (Tabuchi et al., JP,11-21128,A). Young-I Jang et al. (Electrochemical and Solid-State Letters Vol.1, p13–16-1998), Yet-Ming Chiang et al. (Electrochemical.) By and Solid-State Letters Vol.2, and p107 – 110-1999. Composition of monoclinic system stratified halite structure and ortho rhombic system $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_2$ and monoclinic system stratified halite structure LiMnO_2 is reported by the solid phase reaction in around 950 **.

[0012] LiMnMO_2 (M=Fe, Co, nickel, Cr, aluminum) which replaced a part of Mn of LiMnO_2 with Fe, nickel, Co, Cr, or aluminum is indicated by JP,10-134812,A by the solid phase technique. Haga and others (electrochemistry, 63 volumes, 941–946 pages, 1995, electrochemistry, 64 volumes, 388–393 pages, 1996) added improvement to the solid phase technique, and has proposed the synthetic method of the lithium manganese multiple oxide by the melting impregnating method. After mixing by a ratio which serves as a lithium manganese multiple oxide of a presentation of a request of manganese oxide powder, and lithium hydroxide powder or lithium nitrate powder, this melting impregnating method by carrying out temperature up of this mixed powder, It is the method of making dissolve lithium hydroxide or a lithium nitrate, making it impregnated with in the fine pores of a manganese oxide granular material, and making it react.

[0013]By an initial complement's using the lithium compound powder contributed to a reaction 1.5 to 2 times similarly, mixing with transition metal compound powder, and carrying out temperature up of the powder mixture, The method of dissolving lithium compound powder, making it impregnated in the fine pores of a transition metal compound granular material, and making it react is proposed (JP,08-138668,A).

[0014]The method to which dissolve a fusing agent and a lithium compound and a transition metal compound are made to react is also proposed by mixing and carrying out temperature up of the lithium salt which does not contribute to a direct reaction by powdered voice as a fusing agent using a lithium compound granular material and a transition metal compound granular material (JP,06-064928,A).

[0015]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, in the method of starting, there is a problem that the battery characteristic of a lithium manganese multiple oxide will change a lot, according to the mixed state of the powder and transition metal compound powder containing lithium salt.

A uniform reaction with slow reaction velocity is difficult for mixing the end of precursor powder and manganese compound powder which form the fused salt containing lithium salt, carrying out temperature up of the end of mixed powder to after an appropriate time, and making fused salt and a manganese compound react, and it has problems, like a side reaction occurs easily, and is not preferred.

[0016]Each of these hydrothermal methods, solid phase techniques, melting impregnating methods, ionic exchange methods, etc. has the problem that the generation reaction of lithium manganese or a lithium manganese metallic element (M) multiple oxide takes 4 – 40 hours and a long time. moreover -- early capacity is low when the multiple oxide manufactured by the solid phase technique is used as a positive electrode material of a lithium secondary battery -- charge and discharge -- number – unless it repeats about 100 cycles, high electric capacity is not revealed. In addition, in a solid phase technique and the melting impregnating method, there were problems, like the problem of being fully hard to reveal performance if mixing of powder is not made uniform, and charge-and-discharge cycle degradation are large.

[0017]Since it was such, it could compound easily in a short time, and initial capacity was high, and the usable voltage range was wide, and an existing active material of the charge-and-discharge cycle durability of high capacity was desired.

[0018]Therefore, the purpose of this invention is to provide the manufacturing method of a multiple oxide compoundable as a positive electrode material for nonaqueous electrolyte secondary batteries excellent in charge-and-discharge cycle durability in a short time which has big initial capacity.

[0019]

[Means for Solving the Problem]According to this invention, this purpose is attained by making a compound containing manganese add and react into this fused salt, after carrying out melting of the salt containing lithium salt and considering it as fused salt (the 1st manufacturing method). a lithium manganese multiple oxide produced by carrying out such -- $\text{Li} - \text{aMn}_b\text{O}_c$ -- it is expressed with a formula. As for a, b, and c in a formula, as battery active material, $0.66 \leq a \leq 5$, $1 \leq b \leq 5$, and $2 \leq c \leq 12$ are preferred. For example, LiMn_2O_4 , LiMnO_2 , $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$, and $\text{Li}_{2/3}\text{MnO}_2$ are mentioned.

[0020]This invention is characterized by making manganese and a compound containing the metallic element Q add and react into this fused salt, after carrying out melting of the salt containing lithium salt and considering it as fused salt, and the above-mentioned purpose is attained by this (the 2nd manufacturing method). However, Q is aluminum, Fe, Co, nickel, Cr, V, Mo, Ti, Mg, Nb, Ta, B, Ca, Ce, Ag, Zn, Zr, Sn, Pb, or Si. thus, a lithium manganese multiple oxide obtained -- $\text{Li} - \text{dMn}_e\text{Q}_f\text{O}_g$ -- it is expressed with a formula. Especially, as battery active material, $0.66 \leq d \leq 5$, $1 \leq e \leq 5$, $0 \leq f \leq 3.0$, and $2 \leq g \leq 12$ are preferred. For example, $\text{LiMn}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{0.9}\text{aluminum}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{Li}_4\text{Mn}_{2.9}\text{Cr}_{2.1}\text{O}_{12}$ and $\text{Li}_2\text{Mn}_{1.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_4$ and $\text{Li}_{2/3}\text{Mn}_{1-h}\text{Co}_h\text{O}_2$ is mentioned.

[0021]a lithium manganese multiple oxide for nonaqueous lithium secondary batteries obtained by the 1st manufacturing method of the above in this invention -- $\text{Li} - \text{yMnO}_2$ -- the ceremony 1 is held preferably. However, y is $0.3 \leq y \leq 1.3$ among the formula 1.

[0022]a lithium manganese multiple oxide for nonaqueous lithium secondary batteries obtained by the 2nd manufacturing method of the above in this invention -- $\text{Li}_z\text{Mn}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ -- the ceremony 2 is held preferably. However, the inside M of the formula 2 is one or more sorts of elements chosen from a group of aluminum, Fe, Co, nickel, Cr, V, Mo, Ti, Mg, Nb, Ta, B, Ca, Ce, Ag, Zn, Zr, Sn, Pb, and Si. The inside z of the formula 2 is $0.3 \leq z \leq 1.3$, and its x is $0.4 \leq x \leq 1$.

[0023]Lithium salt used in this invention is at least one or more sorts in lithium hydroxide, a lithium chloride, a lithium nitrate, and lithium carbonate, and especially its thing included for lithium salt which contributes to a direct reaction in the fused salt is preferred.

[0024]According to [it is more preferred to use a mixture which becomes lithium salt from potassium salt of an overlarge, if it furthermore says, and] this. As a result of a generation

reaction of a lithium manganese multiple oxide becoming easy, generation of a by-product (for example, Li_2MnO_3) is deterred, and a lithium manganese multiple oxide in which a cell with large cell capacity is obtained when it is considered as a nonaqueous lithium secondary battery can be manufactured with sufficient selectivity.

[0025]at least one or more sorts are preferred, and potassium salt used in this invention is mentioned of a potassium hydrate, potassium chloride, potassium nitrate, and the potassium carbonate — concrete — lithium hydroxide potassium hydrate mixing fused salt — especially — good — better — a stake.

[0026]A mole ratio of lithium salt and potassium salt has 1.5 mol or more of preferred potassium salt to 1 mol of lithium salt. As a result of the potassium addition effect's decreasing that potassium salt is 1.5 mol or less, reaction velocity's falling and a side reaction's advancing easily, since performance of a cell using a fall and an obtained multiple oxide of selectivity of an active material which is the obtained multiple oxide as an active material falls, it is not desirable. A maximum of a ratio of potassium salt is naturally decided from quantity of lithium atoms built into a multiple oxide. As for especially potassium salt to 1 mol of lithium salt, 3 mol or more is preferred.

[0027]When a lithium manganese multiple oxide which is a stratified halite type monoclinic phase was compounded, a cell using a multiple oxide obtained by the conventional solid phase reaction as an active material had a problem which capacity increases with a charging and discharging cycle remarkably low in early service capacity at 25 **, but. Also in the usual discharge rate, a cell using a multiple oxide obtained by a manufacturing method of this invention as an active material has the feature which shows high service capacity from 1 cycle eye in 25 **.

[0028]As for volume of fused salt used for a reaction, in this invention, it is preferred that they are 3 or more times of volume of a manganese compound used for a reaction. Since it becomes difficult to react uniformly that they are 3 or less times, it is not desirable. On the other hand, since a reaction apparatus becomes it large that they are 1000 or more times, it is not desirable. As for volume of fused salt used for a reaction for such a reason, five to 50 times of volume of a manganese compound used for a reaction are preferred.

[0029]In this invention, at least one or more sorts in an oxide, oxy hydroxide, carbonate, a chloride, an oxalate, acetate, a nitrate, and sulfate are used for a compound containing manganese. In particular, it is preferred that it is coprecipitation hydroxide, coprecipitation oxy hydroxide, a coprecipitation oxide, a mixed oxide, or mixed hydroxide at least of manganese and various kinds of above-mentioned metallic elements Q and M.

[0030]In a manufacturing method of this invention, after making a compound containing manganese react to fused salt, it is preferred to quench that reaction mixture and this point is also one of the features of this invention. According to this invention, a multiple oxide which is a monoclinic phase of a stratified halite type [crystal structure] is obtained.

[0031]

[Embodiment of the Invention]As for y in the formula 1 (Li_yMnO_2) of this invention, 0.3–1.3 are preferred. Since it is necessary at the time of lithium ion battery manufacturing to need use of a lithium alloy for a negative electrode, or to dope metal lithium beforehand to negative-electrode carbon in order to make it operate as a rechargeable battery that y is less than 0.3, it is not desirable. Since 1.3 super-***** and service capacity fall, y is not preferred. y is 0.85–1.15 especially preferably, and is the one neighborhood still more preferably.

[0032]As for x in the formula 2 ($\text{Li}_z\text{Mn}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$) of this invention, 0.4 to less than one is preferred. Since it becomes impossible to maintain the layer structure as x is less than 0.4, it is not desirable. As for x, 0.8–0.99 are adopted especially preferably. As for z in the above-mentioned formula 2, 0.3–1.3 are preferred. Since it is necessary at the time of lithium ion battery manufacturing to need use of a lithium alloy for a negative electrode, or to dope metal lithium beforehand to negative-electrode carbon in order to make it operate as a rechargeable battery that z is less than 0.3, it is not desirable. Since 1.3 super-***** and service capacity fall, z is not preferred. z is 0.85–1.15 especially preferably, and is the one neighborhood still more preferably.

[0033]In this invention, y in the formula 1 and z in the formula 2 are controlled by a bath presentation and reaction temperature of a manganese content compound and lithium content fused salt, reaction time, etc.

[0034]Although the multiple oxide of the above-mentioned formula 1 and the formula 2 can take the layer structure which consists of R-3 m of the rhombohedral system (Rhombohedral) space groups same as a crystal structure as a prismatic crystal, a monoclinic system, and LiCoO₂, A crystal structure is a crystal structure with a thing of monoclinic stratified rock salt type structure preferred from charge-and-discharge cycle durability being high also in the multiple oxide of this invention.

[0035]The compound containing the compound (henceforth a "manganese source raw material") which contains the manganese with which a reaction is presented in the manufacturing method of this invention and a metallic element (Q), and/or a metallic element (M) (henceforth "the source raw material of a metallic element") Since it will be easy to form manganese and the multiple oxide of this invention in which the metallic element dissolved uniformly if it uses beforehand as the addition method of only abbreviating "a metallic element (Q) and/or a metallic element (M)" to a "metallic element" after using both as a uniform mixture, it is desirable.

[0036]Especially, especially since the multiple oxide of this invention that whose it is either at least of manganese, coprecipitation hydroxide of a metallic element, a coprecipitation oxide, or coprecipitation oxy hydroxide it is manganese and a solid solution with a more uniform metallic element is made, a manganese source raw material and the source raw material of a metallic element are preferred.

[0037]The method of obtaining the oxide which adds a manganese source raw material into the solution, and consists of manganese and the metallic element M desiccation and by calcinating after making the source raw material of a metallic element living together by solution states, In order that the source raw material of a metallic element of solution states may react to a manganese source raw material easily, since it is easy to form the multiple oxide of this invention which dissolved comparatively uniformly, it is desirable. The method to which add and the compound containing manganese is made to react is also as an option in the inside which used the mixture of lithium hydroxide (LiOH-H₂O) and the salt (for example, cupric nitrate (Cu(NO₃)₂ and H₂O)) of a metallic element as fused salt.

[0038]In the manufacturing method of this invention, oxides (Mn₂O₃, MnO, MnO₂, etc.), the hydrate of these oxides, oxy hydroxide, etc. are mentioned as a manganese source raw material. As a manganese source raw material, the compound of trivalent manganese is more preferred. These manganese source raw materials may be used alone, and may use two or more sorts together.

[0039]In the manufacturing method of this invention, simple substance metal, hydroxide, an oxide, oxy hydroxide, a chloride, a nitrate, etc. are used as a source raw material of a metallic element. These source raw materials of a metallic element may be used alone, and may use two or more sorts together.

[0040]As an example of the manufacturing method of this invention, heat melting of lithium hydroxide powder and the potassium hydrate powder is mixed and carried out first, for example (as for the melting point of lithium hydroxide, the melting point of 450 ** and a potassium hydrate is 360 **). This invention needs to react at the temperature more than the melting point of fused salt. Since the melting point may fall from the case of an independent salt in the case of the mixed fused salt which consists of two or more salts, reaction temperature is suitably chosen in 300-1200 **. Although the one of reaction velocity where temperature is higher is high, since the selectivity of a reaction will fall that it is easy to follow a side reaction if reaction velocity is too high not much, it is not desirable. Since reaction velocity will fall and a reaction will take a long time if reaction temperature is too low, it is not desirable. Preferably, 500-900 ** is chosen.

[0041]In this invention, a reaction is started by adding and throwing in a manganese source raw material in fused salt. Although the reaction atmosphere in particular of this invention is not

limited, in order to obtain a stratified lithium manganese multiple oxide with sufficient selectivity, it is preferred that it is an inert gas atmosphere of nitrogen or argon. A reaction atmosphere's content of oxygen gas may reduce the selectivity of a stratified lithium manganese multiple oxide. 5000 ppm or less of oxygen densities in a reaction atmosphere are 50 ppm or less especially preferably preferably.

[0042]Although the stratified lithium manganese multiple oxide which is one of the purposes of this invention is generated by the reaction of the fused salt which consists of lithium salt, and the compound containing manganese, If this multiple oxide has long reaction time, the fused salt which consists of lithium salt will be contacted further, and it converts into Li_2MnO_3 , and the selectivity of the lithium manganese multiple oxide of the layer structure made into the purpose falls. Therefore, it is not preferred that reaction time is too long.

[0043]Not less than 10% of oxygen containing atmosphere is required for the reaction atmosphere at the time of the lithium manganese spinel multiple oxide composition which is one of the another purposes of this invention.

[0044]Compared with the conventional synthetic method, reaction time of this invention is remarkably short, and productivity has the good feature. Although the reaction time in this invention is suitably chosen by combination with reaction temperature and it is based also on reaction temperature, 0.3 to 60 minutes is adopted. Since a reaction occurs violently that reaction time is 0.3 or less minute, and it becomes difficult for a side reaction to occur easily and to control a reaction, it is not desirable.

[0045]Desirable reaction time is 1 to 20 minutes. It is preferred to reduce the temperature of a system promptly, if the lithium manganese multiple oxide of the layer structure generates, and to suspend a reaction for the same reason. For example, the container into which the fused salt containing the precipitate output which consists of a lithium manganese multiple oxide was put is quenched with water cooling. Active material powder is obtained by isolating and drying a lithium manganese multiple oxide, for example, LiMnO_2 , after an appropriate time by adding pure water in the container and carrying out rinsing removal of superfluous lithium salt, sodium salt, the potassium salt, etc.

[0046]When $\text{Li}_z\text{Mn}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ which replaced some manganese by the metallic element M uses for a nonaqueous lithium secondary battery as a multiple oxide in this invention, especially since the initial capacity of a cell or charge-and-discharge cycle durability improves, it is desirable. As the metallic element M, aluminum, Fe, Co, nickel, Cr, V, Mo, Ti, Mg, Nb, Ta, and Ag are preferred. M is Cr, aluminum, Fe, and Mg especially preferably.

[0047]Positive electrode mixture is formed by mixing a carbon system conducting material and binding material, such as acetylene black, black lead, and Ketchen black, to the powder of the multiple oxide of this invention. Polyvinylidene fluoride, polytetrafluoroethylene, polyamide, carboxymethyl cellulose, an acrylic resin, etc. are used for binding material.

[0048]Positive pole collectors, such as aluminium foil and stainless steel foil, are made to apply / support the slurry or kneaded material which consists of the solvent or carrier fluid of the powder of the multiple oxide of this invention, a conducting material, binding material, and binding material, and it is considered as an anode board. Porous polyethylene and a porous polypropylene film are used for a separator.

[0049]In the nonaqueous lithium secondary battery with which this anode board is used, the solvent of that electrolytic solution has preferred carbonic ester. Carbonic ester can use both annular and a chain. Propylene carbonate, ethylene carbonate (EC), etc. are illustrated as cyclic carbonate. As chain carbonic ester, dimethyl carbonate, diethyl carbonate (DEC), ethyl methyl carbonate, methylpropyl carbonate, methylisopropyl carbonate, etc. are illustrated.

[0050]It is independent about the above-mentioned carbonic ester, or two or more sorts can also be mixed and used. It may be used mixing with other solvents. If chain carbonic ester and cyclic carbonate are used together depending on the material of negative electrode active material, a discharge characteristic, cycle durability, and charge and discharge efficiency may be improvable. It is good also as a gel polymer electrolyte by adding a fluoridation vinylidene-hexafluoropropylene copolymer (for example, Kiner by Atochem) to these organic solvents, and

adding the following solute.

[0051]As a solute, ClO_4^- , CF_3SO_3^- , It is preferred to use any one or more sorts of the lithium salt which uses BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , CF_3CO_2^- , $[\text{CF}_3\text{SO}_2]^-$, etc. as an anion. As for an above-mentioned electrolytic solution or polymer electrolyte, it is preferred to add the electrolyte which consists of lithium salt by the concentration of 0.2 – 2.0 mol/l to the above-mentioned solvent or solvent content polymer. If it deviates from this range, ionic conductivity will fall and electrolytic electrical conductivity will fall. 0.5 – 1.5 mol/l is selected more preferably.

[0052]The material which emits [occlusion and] a lithium ion is used for negative electrode active material. Although the material in particular that forms this negative electrode active material is not limited, an oxide, carbon compounds, a silicon carbide compound, a silicon oxide compound, a titanium sulfide, a boron carbide compound, etc. which made the subject the metal of a lithium metal, a lithium alloy, a carbon material, the periodic table 14, and 15 fellows, for example are mentioned.

[0053]As a carbon material, what carried out the pyrolysis of the organic matter on various pyrolysis conditions, an artificial graphite, natural graphite, soil black lead, expanded graphite, scaly graphite, etc. can be used. The compound which makes the tin oxide a subject can be used as an oxide. Copper foil, nickel foil, etc. are used as a negative pole collector.

[0054]As for the anode in this invention, it is preferred to knead an active material with an organic solvent, to consider it as slurry, and to obtain this slurry by applying, drying and pressing it in it to a metal foil collector. There are no restrictions in particular in the shape of the lithium cell of this invention. A sheet shaped (what is called film state), the letter of folding, a wound type closed-end cylindrical shape, a button form, etc. are chosen according to a use.

[0055]

[Example]Next, although some concrete examples of this invention are described, this invention is not limited to these examples.

[0056][Example 1] 30 g of lithium hydroxide powder ($\text{LiOH}\text{-H}_2\text{O}$) was put into the crucible made from nickel, and it heated at 600 ** with the electric furnace under argon atmosphere, and was considered as LiOH fused salt. The manganic oxide powder 6g was dropped to this fused salt, the crucible in which the lithium manganese multiple oxide solid has precipitated in fused salt in 5 minutes was picked out from the electric furnace, and crucible was quenched with water. Pure water was added to contents after an appropriate time, lithium hydroxide and the by-product which surfaced on the fused salt surface were removed, and the sediments in crucible were collected. The yield of the sediment was 5.2g. The X diffraction spectrum using the Cu-K alpha rays of this sediment is shown in drawing 1. From drawing 1, this sediment made prismatic crystal LiMnO_2 the subject, and it was identified being the structure which contains a monoclinic system in part. It was identified that the above-mentioned by-product is Li_2MnO_3 in the similar way. This active material powder, acetylene black, and polytetrafluoroethylene were kneaded adding toluene by the weight ratio of 80/15/5 using the above-mentioned sediment as active material powder, and it was considered as the sheet shaped. This sheet was pierced in path of 13 mm, and vacuum drying was carried out at 180 ** for 2 hours. And this sheet was laid within the argon glove box on the 20-micrometer aluminium foil positive pole collector with a diameter of 18 mm, and the positive electrode body was obtained. 500-micrometer-thick metal lithium foil is used for a negative electrode at a separator using 25-micrometer-thick porosity polypropylene, Use SUS316 for a negative pole collector and an anode side SUS316L case and negative-electrode side SUS316 cap are used, 1MLiPF₆/EC+DEC (1:1) is used for an electrolysis solution, and it is 2 cell ***** within an argon glove box about a coin cell type cell (the coin cell diameter of 20 mm, and 3.2 mm in thickness). After carrying out constant current charge of one cell of the two cells by voltage cut to 4.3V at 30 mA per 1g of positive active material into a 25 ** thermostat in the atmosphere, As a result of carrying out constant current discharge by voltage cut to 2.0V at 30 mA per 1g of positive active material and asking for early service capacity and spark discharge energy, they were 110 mAh/g and 330 mWH/g.

respectively. About the cell of another side of the two cells, in the atmosphere, within a 60 ** thermostat, per [positive-active-material 1g] — per [positive-active-material after carrying out constant current charge to 4.3V at 30 mA 1g] — as a result of carrying out constant current discharge to 2.0V at 30 mA and asking for early service capacity and spark discharge energy, they were 168 mAh/g and 492 mWH/g, respectively.

[0057][Example 2] 12 g of potassium hydrate powder (KOH) and 18 g of lithium hydroxide powder ($\text{LiOH}-\text{H}_2\text{O}$) were put into the crucible made from nickel, and it heated at 600 ** with the electric furnace under argon atmosphere, and was considered as $\text{LiOH}-\text{KOH}$ mixing fused salt. The manganic oxide powder 6g was dropped to this fused salt, the crucible in which the lithium manganese multiple oxide solid has precipitated in fused salt in 5 minutes was picked out from the electric furnace, and crucible was quenched with water. Pure water was added to contents after an appropriate time, lithium hydroxide and the by-product which surfaced on the fused salt surface were removed, and the sediments in crucible were collected. The yield of the sediment was 4.5g. The X diffraction spectrum using the Cu-K alpha rays of this sediment is shown in drawing 2. From drawing 2, this sediment made stratified halite type monoclinic LiMnO_2 the subject, and it was identified being the structure which contains a prismatic crystal in part. It was identified that the above-mentioned by-product is Li_2MnO_3 in the similar way. The above-mentioned sediment was used as active material powder, and also 2 cell ***** and battery capacity were investigated for the coin cell type cell by the same method as the above-mentioned Example 1. As a result of asking for the early service capacity and spark discharge energy in a 25 ** thermostat, they were 121 mAh/g and 367 mWH/g, respectively. As a result of asking for the early service capacity and spark discharge energy in a 60 ** thermostat, they were 197 mAh/g and 617 mWH/g, respectively.

[0058][Example 3] After impregnating electrolytic manganese dioxide powder with chromium nitrate solution and drying, $\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$ powder was obtained by calcinating in the 3-hour atmosphere at 650 **. 30 g of lithium hydroxide powder ($\text{LiOH}-\text{H}_2\text{O}$) was put into the crucible made from nickel, and it heated at 600 ** with the electric furnace under argon atmosphere, and was considered as LiOH fused salt. The $\text{Mn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_3$ powder 6g was dropped to this fused salt, the crucible in which the lithium manganese chromium multiple oxide solid has precipitated in fused salt in 5 minutes was picked out from the electric furnace, and crucible was quenched with water. Pure water was added to contents after an appropriate time, lithium hydroxide and the by-product which surfaced on the fused salt surface were removed, and the sediments in crucible were collected. The yield of the sediment was 4.5g. The X diffraction spectrum using the Cu-K alpha rays of this sediment is shown in drawing 3. From drawing 3, it was identified that this sediment is stratified halite type monoclinic $\text{LiMn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_2$. It was identified that the above-mentioned by-product is $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ in the similar way. This active material powder

was used, and also 2 cell ***** and battery capacity were investigated for the coin cell type cell by the same method as the above-mentioned Example 1. As a result of asking for the early service capacity and spark discharge energy in a 25 ** thermostat, they were 158 mAh/g and 498 mWH/g, respectively. As a result of asking for the early service capacity and spark discharge energy in a 60 ** thermostat, they were 188 mAh/g and 599 mWH/g, respectively.

[0059][Example 4] After impregnating electrolytic manganese dioxide powder with iron nitrate solution and drying, $\text{Mn}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ powder was obtained by calcinating in the 3-hour atmosphere at 650 ** (process A). 10 g of potassium hydrate powder (KOH) and 2 g of lithium hydroxide powder ($\text{LiOH}-\text{H}_2\text{O}$) were put into the crucible made from nickel, and it heated at 600 ** with the electric furnace under argon atmosphere, and was considered as $\text{LiOH}-\text{KOH}$ mixing fused salt (they are 3.7 mol of KOH(s) to 1 mol of LiOH(s)). The above-mentioned $\text{Mn}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ powder 2g was dropped to this fused salt, the crucible in which the lithium manganese multiple oxide solid has precipitated in fused salt in 5 minutes was picked out from the electric furnace, and crucible was quenched with water. Pure water was added to contents after an appropriate

time, and lithium hydroxide and a potassium hydrate were removed. The by-product which surfaces on the fused salt surface was not accepted. Pure water recovered the sediment in after-rinsing crucible under the room temperature. The sediment was dried at 60 ** (process B). The yield of the sediment was 1.81g. The X diffraction spectrum using the Cu-K alpha rays of this sediment is shown in drawing 4. Drawing 4 shows that this sediment has prismatic crystal LiMnO_2 structure and monoclinic LiMnO_2 structure. Above-mentioned Mn/Fe uses the sediment which consists of a lithium contained layer-like manganese multiple oxide which is 0.95/0.05 (atomic ratio) as active material powder. This active material powder, acetylene black, and polytetrafluoroethylene were kneaded adding toluene by the weight ratio of 80/15/5, and it was considered as the sheet shaped. This sheet was pierced in path of 13 mm, and vacuum drying was carried out at 180 ** for 2 hours. And this sheet was laid within the argon glove box on the 20-micrometer aluminium foil positive pole collector in thickness 18 mm in diameter, and the positive electrode body was obtained. 500-micrometer-thick metal lithium foil is used for a negative electrode at a separator using 25-micrometer-thick porosity polypropylene. Use SUS316 for a negative pole collector and an anode side SUS316L case and negative-electrode side SUS316 cap are used, $1\text{MLiPF}_6/\text{EC+DEC}$ (1:1) is used for an electrolysis solution, and it is 2 cell ***** within an argon glove box about a coin cell type cell (the coin cell diameter of 20 mm, and 3.2 mm in thickness). [in a 25 ** thermostat] in the atmosphere one cell of these two cells, per [positive-active-material 1g] — per [positive-active-material after carrying out constant current charge by voltage cut to 4.3V at 30 mA 1g] — as a result of carrying out constant current discharge by voltage cut to 2.0V at 30 mA and asking for early service capacity and spark discharge energy, they were 208 mAh/g and 626 mWH/g, respectively. About the cell of another side of the two cells, in the atmosphere, within a 60 ** thermostat, per [positive-active-material 1g] — per [positive-active-material after carrying out constant current charge to 4.3V at 30 mA 1g] — as a result of carrying out constant current discharge to 2.0V at 30 mA and asking for early service capacity and spark discharge energy, they were 228 mAh/g and 702 mWH/g, respectively.

[0060][Example 5] In the process A of the above-mentioned Example 4, the aluminium nitrate was used instead of iron nitrate, and also $\text{Mn}_{1.9}\text{aluminum}_{0.1}\text{O}_3$ was compounded like Example 4. Used 2g of the above-mentioned $\text{Mn}_{1.9}\text{aluminum}_{0.1}\text{O}_3$ powder, it was made to react like the above-mentioned Example 4 instead of the $\text{Mn}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ powder 2g in the process B of the above-mentioned Example 4 furthermore, and the sediment 1.80g was obtained. Side reaction output was not accepted. The X diffraction spectrum using the Cu-K alpha rays of this output is shown in drawing 5. This sediment makes monoclinic LiMnO_2 structure a subject, and drawing 5 shows that it is the mixture in which prismatic crystal LiMnO_2 structure lived together. Above-mentioned Mn/aluminum used the sediment which consists of a lithium contained layer-like manganese multiple oxide which is 0.95/0.05 (atomic ratio) as active material powder, and also 2 cell ***** and battery capacity were investigated for the coin cell type cell by the same method as the above-mentioned Example 4. As a result of asking for the early service capacity and spark discharge energy in a 25 ** thermostat, they were 215 mAh/g and 664 mWH/g, respectively. As a result of asking for the early service capacity and spark discharge energy in a 60 ** thermostat, they were 247 mAh/g and 779 mWH/g, respectively.

[0061][Example 6] In the process A of the above-mentioned Example 4, chromium nitrate was used instead of iron nitrate, and also $\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$ was compounded like Example 4. You used 2g of the above-mentioned $\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$ powder, and made it react like the above-mentioned Example 4 instead of the $\text{Mn}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ powder 2g in the process B of the above-mentioned Example 4 furthermore, and the sediment 1.81g was obtained. Side reaction output was not accepted. The X diffraction spectrum using the Cu-K alpha rays of this output is shown in drawing 6. Drawing 6 shows that this sediment has monoclinic LiMnO_2 structure. Above-mentioned Mn/Cr used the sediment which consists of a lithium contained layer-like manganese

multiple oxide which is 0.95/0.05 (atomic ratio) as active material powder, and also 2 cell ***** and battery capacity were investigated for the coin cell type cell by the same method as the above-mentioned Example 4. As a result of asking for the early service capacity and spark discharge energy in a 25 ** thermostat, they were 197 mAh/g and 601 mWH/g, respectively. As a result of asking for the early service capacity and spark discharge energy in a 60 ** thermostat, they were 222 mAh/g and 696 mWH/g, respectively.

[0062][Example 7] In the process A of the above-mentioned Example 4, the cobalt nitrate was used instead of iron nitrate, and also $Mn_{1.9}Co_{0.1}O_3$ was compounded like the above-mentioned Example 4. Used 2g of the above-mentioned $Mn_{1.9}Co_{0.1}O_3$ powder, it was made to react like the above-mentioned Example 4 instead of the $Mn_{1.9}Fe_{0.1}O_3$ powder 2g in the process B of the above-mentioned Example 4 furthermore, and the sediment 1.81g was obtained. Side reaction output was not accepted. The X diffraction spectrum using the Cu-K alpha rays of this output is shown in drawing 7. Drawing 7 shows that this sediment has monoclinic $LiMnO_2$ structure.

Above-mentioned Mn/Co used the sediment which consists of a lithium contained layer-like manganese multiple oxide which is 0.95/0.05 (atomic ratio) as active material powder, and also 1 cell ***** and battery capacity were investigated for the coin cell type cell by the same method as the above-mentioned Example 4. As a result of asking for the early service capacity and spark discharge energy in a 60 ** thermostat, they were 237 mAh/g and 741 mWH/g, respectively.

[0063][Example 8] In the process A of the above-mentioned Example 4, silver nitrate was used instead of iron nitrate, and also $Mn_{1.9}Ag_{0.1}O_3$ was compounded like the above-mentioned Example 4. You used 2g of the above-mentioned $Mn_{1.9}Ag_{0.1}O_3$ powder, and made it react like the above-mentioned Example 4 instead of the $Mn_{1.9}Fe_{0.1}O_3$ powder 2g in the process B of the above-mentioned Example 4 furthermore, and the sediment 1.81g was obtained. Side reaction output was not accepted. The X diffraction spectrum using the Cu-K alpha rays of this output is shown in drawing 8. This sediment makes monoclinic $LiMnO_2$ structure a subject, and drawing 8 shows that it is the mixture in which prismatic crystal $LiMnO_2$ structure lived together. Above-mentioned Mn/Ag used the sediment which consists of a lithium contained layer-like manganese multiple oxide which is 0.95/0.05 (atomic ratio) as active material powder, and also 1 cell ***** and battery capacity were investigated for the coin cell type cell by the same method as the above-mentioned Example 4. As a result of asking for the early service capacity and spark discharge energy in a 60 ** thermostat, they were 215 mAh/g and 659 mWH/g, respectively.

[0064][Example 9] In the process A of the above-mentioned Example 4, nickel nitrate was used instead of iron nitrate, and also $Mn_{1.9}nickel_{0.1}O_3$ was compounded like the above-mentioned Example 4. You used 2g of the above-mentioned $Mn_{1.9}nickel_{0.1}O_3$ powder, and made it react like the above-mentioned Example 4 instead of the $Mn_{1.9}Fe_{0.1}O_3$ powder 2g in the process B of the above-mentioned Example 4 furthermore, and the sediment 1.80g was obtained. Side reaction output was not accepted. The X diffraction spectrum using the Cu-K alpha rays of this output is shown in drawing 9. Drawing 9 shows that this sediment is the layer structure which consists of R-3 m of rhombohedral system (Rhombohedral) space groups. Above-mentioned Mn/nickel used the sediment which consists of a lithium contained layer-like manganese multiple oxide which is 0.95/0.05 (atomic ratio) as active material powder, and also 1 cell ***** and battery capacity were investigated for the coin cell type cell by the same method as the above-mentioned Example 4. As a result of asking for the early service capacity and spark discharge energy in a 60 ** thermostat, they were 229 mAh/g and 726 mWH/g, respectively.

[0065]

[Effect of the Invention] While it is possible in use in a wide voltage range and initial capacity is large by using for positive active material the multiple oxide obtained by the manufacturing method by the synthetic reaction of a short time of this invention, a nonaqueous lithium

secondary battery with a high cycle characteristic can be obtained. The cheap charge of lithium secondary battery material can be provided by using cheap manganese for the main raw material compared with cobalt and nickel which were used conventionally.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]The X diffraction spectrum figure using the Cu-K alpha rays of the sediment in Example 1.

[Drawing 2]The X diffraction spectrum figure using the Cu-K alpha rays of the sediment in Example 2.

[Drawing 3]The X diffraction spectrum figure using the Cu-K alpha rays of the sediment in Example 3.

[Drawing 4]The X diffraction spectrum figure using the Cu-K alpha rays of the sediment in Example 4.

[Drawing 5]The X diffraction spectrum figure using the Cu-K alpha rays of the sediment in Example 5.

[Drawing 6]The X diffraction spectrum figure using the Cu-K alpha rays of the sediment in Example 6.

[Drawing 7]The X diffraction spectrum figure using the Cu-K alpha rays of the sediment in Example 7.

[Drawing 8]The X diffraction spectrum figure using the Cu-K alpha rays of the sediment in Example 8.

[Drawing 9]The X diffraction spectrum figure using the Cu-K alpha rays of the sediment in Example 9.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A manufacturing method of a lithium manganese multiple oxide for nonaqueous lithium secondary batteries making a compound containing manganese add and react into this fused salt after carrying out melting of the salt containing lithium salt and considering it as fused salt.

[Claim 2]A manufacturing method of a lithium manganese multiple oxide for nonaqueous lithium secondary batteries making manganese and a compound containing the metallic element Q add and react into this fused salt after carrying out melting of the salt containing lithium salt and considering it as fused salt. However, Q shows one or more sorts of elements chosen from a group of aluminum, Fe, Co, nickel, Cr, V, Mo, Ti, Mg, Nb, Ta, B, Ca, Ce, Ag, Zn, Zr, Sn, Pb, and Si.

[Claim 3]A manufacturing method of the lithium manganese multiple oxide for nonaqueous lithium secondary batteries according to claim 1 which is a compound in which a multiple oxide obtained is shown by the lower formula 1.

The inside y of the Li_yMnO_2 type 1, however the formula 1 is $0.3 \leq y \leq 1.3$.

[Claim 4]A manufacturing method of the lithium manganese metallic element (M) multiple oxide for nonaqueous lithium secondary batteries according to claim 2 which is a compound in which a multiple oxide obtained is shown by the lower formula 2.

The inside M of the $\text{Li}_z\text{Mn}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ type 2, however the formula 2 is one or more sorts of elements chosen from a group of aluminum, Fe, Co, nickel, Cr, V, Mo, Ti, Mg, Nb, Ta, B, Ca, Ce, Ag, Zn, Zr, Sn, Pb, and Si. The inside z of the formula 2 is $0.3 \leq z \leq 1.3$, and its x is $0.4 \leq x \leq 1$.

[Claim 5]A manufacturing method of a lithium manganese multiple oxide for nonaqueous lithium secondary batteries given in any 1 paragraph of claims 1-4 whose salts containing lithium salt are the mixtures of potassium salt of an overlarge as lithium salt.

[Claim 6]A manufacturing method of a lithium manganese multiple oxide for nonaqueous lithium secondary batteries given in any 1 paragraph of claims 1-5 whose lithium salt is at least one or more sorts in lithium hydroxide, a lithium chloride, a lithium nitrate, and lithium carbonate.

[Claim 7]A manufacturing method of a lithium manganese multiple oxide for nonaqueous lithium secondary batteries given in any 1 paragraph of claims 1-6 whose compounds containing manganese are at least one or more sorts in an oxide, oxy hydroxide, carbonate, a chloride, an oxalate, acetate, a nitrate, and sulfate.

[Claim 8]A manufacturing method of a lithium manganese multiple oxide for nonaqueous lithium secondary batteries given in any 1 paragraph of claims 1-7 whose fused salt is the mixed fused salt of lithium hydroxide and a potassium hydrate of an overlarge.

[Claim 9]A manufacturing method of a lithium manganese multiple oxide for nonaqueous lithium secondary batteries given in any 1 paragraph of claims 1-8 to which a reaction is performed at 300-1200 **.

[Claim 10]Manganese and a compound containing the metallic element M Manganese and coprecipitation hydroxide with the metallic element M, A manufacturing method of a lithium manganese multiple oxide for nonaqueous lithium secondary batteries given in any 1 paragraph of claims 2, 4-9 which are either coprecipitation oxy hydroxide, a coprecipitation oxide, a mixed oxide, mixed oxy hydroxide or mixed hydroxide.

[Claim 11]A manufacturing method of a lithium manganese multiple oxide for nonaqueous lithium

secondary batteries given in any 1 paragraph of claims 1-10 which quench the reaction mixture after making it react.

[Claim 12]A manufacturing method of a lithium manganese multiple oxide for nonaqueous lithium secondary batteries given in any 1 paragraph of claims 1-11 which are the monoclinic phases of a stratified halite type [crystal structure / of a multiple oxide obtained].

[Translation done.]

(19) 日本国特許序 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-192210

(P2001-192210A)

(43) 公開日 平成13年7月17日 (2001.7.17)

(51) Int.Cl.⁷

C 01 G 45/00
H 01 M 4/02
4/58
10/40

識別記号

F I

C 01 G 45/00
H 01 M 4/02
4/58
10/40

テ-マコ-ト^{*} (参考)

4 G 0 4 8
C 5 H 0 2 9
5 H 0 5 0
Z

審査請求 未請求 請求項の数12 OL (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2000-30751(P2000-30751)

(22) 出願日 平成12年2月8日 (2000.2.8)

(31) 優先権主張番号 特願平11-312085

(32) 優先日 平成11年11月2日 (1999.11.2)

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000108030

セイミケミカル株式会社

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号

(72) 発明者 東 保男

神奈川県秦野市南が丘2-2-6-106

(72) 発明者 片山 恵一

神奈川県秦野市渋沢上2-7-48

(72) 発明者 数原 学

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目2番10号

セイミケミカル株式会社内

(74) 代理人 100083404

弁理士 大原 拓也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水リチウム二次電池用リチウムーマンガン複合酸化物の製造法

(57) 【要約】

【課題】 広い電圧範囲での使用を可能とし、大きな電気容量を有する充放電サイクル耐久性に優れた非水電解液二次電池用複合酸化物の、反応時間が短くかつ低コストの製造法を提供する。

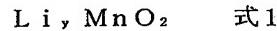
【解決手段】 リチウム塩を含む塩を溶融させて溶融塩とした後、該溶融塩中にマンガンを含有する化合物を添加して反応させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム塩を含む塩を溶融させて溶融塩とした後、該溶融塩中にマンガンを含有する化合物を添加して反応させることを特徴とする非水リチウム二次電池用リチウムーマンガン複合酸化物の製造法。

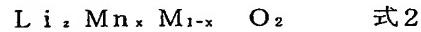
【請求項2】 リチウム塩を含む塩を溶融させて溶融塩とした後、該溶融塩中にマンガンと金属元素Qとを含有する化合物を添加して反応させることを特徴とする非水リチウム二次電池用リチウムーマンガン複合酸化物の製造法。但しQは、Al、Fe、Co、Ni、Cr、V、Mo、Ti、Mg、Nb、Ta、B、Ca、Ce、Ag、Zn、Zr、Sn、Pb、Siの群から選択される1種以上の元素を示す。

【請求項3】 得られる複合酸化物が下式1で示される化合物である請求項1に記載の非水リチウム二次電池用リチウムーマンガン複合酸化物の製造法。



但し式1中yは0.3≤y≤1.3である。

【請求項4】 得られる複合酸化物が下式2で示される化合物である請求項2に記載の非水リチウム二次電池用リチウムーマンガーン金属元素(M)複合酸化物の製造法。



但し式2中Mは、Al、Fe、Co、Ni、Cr、V、Mo、Ti、Mg、Nb、Ta、B、Ca、Ce、Ag、Zn、Zr、Sn、Pb、Siの群から選択される1種以上の元素である。また、式2中zは0.3≤z≤1.3であり、xは0.4≤x<1である。

【請求項5】 リチウム塩を含む塩が、リチウム塩と大過剰のカリウム塩の混合物である請求項1～4のいずれか1項に記載の非水リチウム二次電池用リチウムーマンガン複合酸化物の製造法。

【請求項6】 リチウム塩が水酸化リチウム、塩化リチウム、硝酸リチウムおよび炭酸リチウムのうちの少なくとも1種以上である請求項1～5のいずれか1項に記載の非水リチウム二次電池用リチウムーマンガン複合酸化物の製造法。

【請求項7】 マンガンを含有する化合物が酸化物、オキシ水酸化物、炭酸塩、塩化物、亜酸塩、酢酸塩、硝酸塩および硫酸塩のうちの少なくとも1種以上である請求項1～6のいずれか1項に記載の非水リチウム二次電池用リチウムーマンガン複合酸化物の製造法。

【請求項8】 溶融塩が、水酸化リチウムと、大過剰の水酸化カリウムとの混合溶融塩である請求項1～7のいずれか1項に記載の非水リチウム二次電池用リチウムーマンガン複合酸化物の製造法。

【請求項9】 反応が300～1200℃で行なわれる請求項1～8のいずれか1項に記載の非水リチウム二次電池用リチウムーマンガン複合酸化物の製造法。

【請求項10】 マンガンと金属元素Mを含有する化合

物が、マンガンと金属元素Mとの共沈水酸化物、共沈オキシ水酸化物、共沈酸化物、混合酸化物、混合オキシ水酸化物または混合水酸化物のいずれかである請求項2、4～9のいずれか1項に記載の非水リチウム二次電池用リチウムーマンガン複合酸化物の製造法。

【請求項11】 反応させた後、その反応混合物を急冷する請求項1～10のいずれか1項に記載の非水リチウム二次電池用リチウムーマンガン複合酸化物の製造法。

【請求項12】 得られる複合酸化物の結晶構造が層状岩塩型の单斜晶相である請求項1～11のいずれか1項に記載の非水リチウム二次電池用リチウムーマンガン複合酸化物の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、改良された非水リチウム二次電池用リチウムーマンガン複合酸化物の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電気機器のポータブル化、コードレス化が進むにつれ、小型、軽量でかつ高エネルギー密度を有する非水電解液二次電池に対する期待が高まっている。非水電解液二次電池用の活性物質としては、LiCO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄、LiMnO₂などのリチウムと遷移金属との複合酸化物が知られている。

【0003】その中でも特に最近は、安価な材料として、リチウムとマンガンの複合酸化物の研究が盛んに行なわれており、これらを正極活性物質に用いて、リチウムを吸収、放出することができる炭素材料等の負極活性物質と組み合わせることによる、高電圧、高エネルギー密度の非水電解液二次電池の開発が進められている。

【0004】一般に、非水電解液二次電池に用いられる正極活性物質は、主活性物質であるリチウムにコバルト、ニッケル、マンガンをはじめとする遷移金属を固溶させた複合酸化物からなる。用いられる遷移金属の種類によって、電気容量、可逆性、作動電圧などの電極特性が異なる。

【0005】例えば、LiCoO₂、LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂のように、コバルトやニッケルを固溶させた岩塩層状複合酸化物を正極活性物質に用いた非水電解液二次電池は、それぞれ140～160mAh/gおよび190～210mAh/gと比較的高い容量密度を達成できるとともに、2.7～4.3Vといった高い電圧域での充放電で良好な可逆性を示す。しかしながら、原料となるコバルトやニッケルが高価であるので活性物質のコストが高くなるという問題や、2.5V以下の低電圧領域では可逆性が悪化するという問題がある。

【0006】一方、比較的安価なマンガンを原料とする種々のリチウムーマンガン複合酸化物が提案されている。この種のリチウムーマンガン複合酸化物は、Li_x

$Mn_y O_z$ として表すことができる。なかでも、電池活物質としては、 $0.66 \leq x \leq 5$ 、 $1 \leq y \leq 5$ 、 $2 \leq z \leq 12$ のものが知られている。例えば、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiMnO_2$ 、 $Li_{4-x}Mn_xO_{12}$ 、 $Li_{2-x}Mn_{2-x}Cr_xO_4$ 、 $Li_{2-x}Mn_{1-x}M_xO_2$ である。但し、上式中のサフィックス記号x、y及びzは、本発明の式中で用いているサフィックス記号x、y及びzとは無関係である。

【0007】これらリチウムーマンガン複合酸化物の製造法としては、通常、リチウム化合物粉末固体とマンガン化合物粉末固体との高温固相反応や、リチウム化合物溶液とマンガン化合物溶液を出発原料とするゾルゲル法等が知られているが、高容量、高エネルギー密度、高耐久性かつ低コストで量産可能な活物質の製造法が望まれている。

【0008】 $LiMn_2O_4$ からなるスピネル型複合酸化物を活物質に用いた非水電解液二次電池は、容量が上述のコバルト系およびニッケル系活物質にくらべ $100 \sim 120 mAh/g$ と低く、充放電サイクル耐久性が乏しいという問題に加えて、3V未満の低い電圧領域で急速に劣化するという問題もある。

【0009】同じく、安価なマンガンを原料とする $LiMnO_2$ からなる複合酸化物を活物質に用いた非水電解液二次電池は、 $LiMn_2O_4$ より2V前後の低い電圧領域まで作動できるので高い容量が期待できるが、充放電耐久性が $LiMn_2O_4$ よりさらに乏しいという問題がある。

【0010】この $LiMnO_2$ としては、 $\beta-NaMnO_2$ 型構造からなる斜方晶 $LiMnO_2$ と、 $\alpha-NaMnO_2$ 型構造からなる層状岩塩型構造の单斜晶相 $LiMnO_2$ とが知られている。斜方晶 $LiMnO_2$ は、充放電サイクル耐久性に乏しい。单斜晶 $LiMnO_2$ の合成は、通常の固相反応法で合成した $\alpha-NaMnO_2$ を Li イオンを含む非水溶媒中で300°C以下の温度でイオン交換に供することにより行われている (A. R. Armstrong and P. G. Bruce, NATURE, Vol. 381, p 499, 1996)。

【0011】また、アルカリ金属水酸化物共存下のリチウム塩水溶液中でマンガン酸化物を水熱処理することにより直接合成することもすでに提案されている (田淵ら、特開平11-21128号公報)。また、Young-I Jangら (Electrochemical and Solid-State Letters Vol. 1, p 13~16, 1998) およびYet-Ming Chiangら (Electrochemical and Solid-State Letters Vol. 2, p 107~110, 1999) により、950°C前後の固相反応により、单斜晶系層状岩

塩構造ならびに斜方晶系 $LiAl_{0.05}Mn_{0.95}$

O_2 および单斜晶系層状岩塩構造 $LiMnO_2$ の合成が

報告されている。

【0012】また、固相法により、 $LiMnO_2$ のMnを一部Fe、Ni、Co、CrまたはAlで置換した、 $LiMnMO_2$ ($M=Fe$ 、 Co 、 Ni 、 Cr 、 Al) が特開平10-134812号公報に開示されている。また、芳賀ら (電気化学、63巻、941~946頁、1995年、電気化学、64巻、388~393頁、1996年) は、固相法に改良を加え、溶融含浸法によるリチウムーマンガン複合酸化物の合成法を提案している。この溶融含浸法は、酸化マンガン粉末と、水酸化リチウム粉末または硝酸リチウム粉末とを所望の組成のリチウムーマンガン複合酸化物となるような比率で混合したのち、この混合粉体を昇温することにより、水酸化リチウムあるいは硝酸リチウムを融解せしめて酸化マンガン粉体の細孔内に含浸せしめて反応させる方法である。

【0013】同じく、反応に寄与するリチウム化合物粉末を必要量の1.5~2倍用いて、遷移金属化合物粉末と混合し、その混合粉末を昇温することにより、リチウム化合物粉末を融解させ、遷移金属化合物粉体の細孔内に含浸させて反応させる方法が提案されている (特開平08-138668号公報)。

【0014】さらに、リチウム化合物粉体と遷移金属化合物粉体を用い、直接反応に寄与しないリチウム塩を融剤として粉末状態で混合し、昇温することにより融剤を融解させ、リチウム化合物と遷移金属化合物を反応させる方法も提案されている (特開平06-064928号公報)。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、かかる方法では、リチウム塩を含む粉末と遷移金属化合物粉末との混合状態により、リチウムーマンガン複合酸化物の電池特性が大きく変わってしまうという問題がある。また、リチウム塩を含む溶融塩を形成する原料粉末とマンガン化合物粉末を混合し、かかる後にその混合物粉末を昇温し、溶融塩とマンガン化合物とを反応させることは、反応速度が遅い、均一な反応が困難である、また、副反応が起こり易い等の問題があり好ましくない。

【0016】これらの水熱法、固相法、溶融含浸法、イオン交換法等は、いずれもリチウムーマンガンあるいはリチウムーマンガノー金属元素 (M) 複合酸化物の生成反応に4~40時間と長時間を要するという問題がある。また、固相法で製造した複合酸化物をリチウム二次電池の正極材料として用いた場合、初期の容量が低く、充放電を数~100サイクル程度繰り返さないと、高い電気容量が発現しない。加えて、固相法および溶融含浸法では、粉末の混合を均一にしないと性能が充分に発現し難いという問題や、充放電サイクル劣化が大きい等の問題があった。

【0017】このようなことから、短時間で容易に合成でき、初期容量が高く、使用可能な電圧範囲が広く、か

つ高容量の充放電サイクル耐久性のある活物質が望まれていた。

【0018】したがって、本発明の目的は、大きな初期容量を有する、充放電サイクル耐久性に優れた非水電解液二次電池用正極材料として、短時間で合成できる複合酸化物の製造法を提供することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、この目的は、リチウム塩を含む塩を溶融させて溶融塩とした後、該溶融塩中にマンガンを含有する化合物を添加して反応させることにより達成される（第1の製造法）。このようして得られるリチウムーマンガン複合酸化物は、 $\text{Li}_a \text{Mn}_b \text{O}_c$ なる式で表される。式中のa、b及びcは、電池活物質としては、 $0.66 \leq a \leq 5$ 、 $1 \leq b \leq 5$ 、 $2 \leq c \leq 12$ が好ましい。例えば、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{2/3}\text{MnO}_2$ が挙げられる。

【0020】また、本発明は、リチウム塩を含む塩を溶融させて溶融塩とした後、該溶融塩中にマンガンと金属元素Qを含有する化合物を添加して反応させることを特徴としており、これによっても上記目的が達成される

（第2の製造法）。但しQは、Al、Fe、Co、Ni、Cr、V、Mo、Ti、Mg、Nb、Ta、B、Ca、Ce、Ag、Zn、Zr、Sn、Pb、Siのいずれかである。このようにして得られるリチウムーマンガン複合酸化物は、 $\text{Li}_d \text{Mn}_e \text{Q}_f \text{O}_g$ なる式で表される。なかでも、電池活物質としては、 $0.66 \leq d \leq 5$ 、 $1 \leq e \leq 5$ 、 $0 \leq f \leq 3.0$ 、 $2 \leq g \leq 12$ が好ましい。例えば、 $\text{LiMn}_{1.95} \text{Cr}_{0.05} \text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{0.9} \text{Al}_{0.1} \text{O}_2$ 、 $\text{Li}_4\text{Mn}_{2.9} \text{Cr}_{2.1} \text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{2/3}\text{Mn}_{1.6} \text{Cr}_{0.4} \text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{2/3}\text{Mn}_{1-h} \text{Co}_h \text{O}_2$ が挙げられる。

【0021】本発明において、上記第1の製造法により得られる非水リチウム二次電池用リチウムーマンガン複合酸化物は、 $\text{Li}_y \text{MnO}_2$ なる式1が好ましく挙げられる。但し式1中、yは $0.3 \leq y \leq 1.3$ である。

【0022】また、本発明において、上記第2の製造法により得られる非水リチウム二次電池用リチウムーマンガン複合酸化物は、 $\text{Li}_z \text{Mn}_x \text{M}_{1-x} \text{O}_2$ なる式2が好ましく挙げられる。但し式2中Mは、Al、Fe、Co、Ni、Cr、V、Mo、Ti、Mg、Nb、Ta、B、Ca、Ce、Ag、Zn、Zr、Sn、Pb、Siの群から選択される1種以上の元素である。また、式2中zは $0.3 \leq z \leq 1.3$ であり、xは $0.4 \leq x < 1$ である。

【0023】本発明において用いられるリチウム塩は、水酸化リチウム、塩化リチウム、硝酸リチウムおよび炭酸リチウムの内の少なくとも1種以上であり、その溶融塩には、直接反応に寄与するリチウム塩が含まれることが特に好ましい。

【0024】さらに言えば、リチウム塩と大過剰のカリウム塩からなる混合物を用いることがより好適であり、これによれば、リチウムーマンガン複合酸化物の生成反応が容易となる結果、副生成物（例えば Li_2MnO_3 ）の生成が抑止され、非水リチウム二次電池とした際に電池容量の大きい電池が得られるリチウムーマンガン複合酸化物を、選択率良く製造することができる。

【0025】本発明において用いられるカリウム塩は、水酸化カリウム、塩化カリウム、硝酸カリウムおよび炭酸カリウムの内の少なくとも1種以上が好ましく挙げられ、具体的には、水酸化リチウムー水酸化カリウム混合溶融塩が特に好ましい。

【0026】リチウム塩とカリウム塩のモル比は、リチウム塩1モルに対し、カリウム塩1.5モル以上が好ましい。カリウム塩が1.5モル以下であると、カリウム添加効果が少くなり、反応速度が低下し、副反応が進行し易くなる結果、得られた複合酸化物である活物質の選択率の低下ならびに得られた複合酸化物を活物質として用いた電池の性能が低下するので好ましくない。カリウム塩の比率の上限は複合酸化物に組み込まれるリチウム原子の量から自ずと決まる。リチウム塩1モルに対するカリウム塩は3モル以上が特に好ましい。

【0027】層状岩塩型の単斜晶相であるリチウムーマンガン複合酸化物を合成する場合、従来の固相反応で得られた複合酸化物を活物質として用いた電池は、25℃では初期の放電容量が著しく低く充放電サイクルと共に容量が増加する問題があったが、本発明の製造方法により得られた複合酸化物を活物質として用いた電池は通常の放電レートにおいても、25℃において、1サイクル目から高い放電容量を示す特徴がある。

【0028】本発明において、反応に用いる溶融塩の体積は、反応に用いるマンガン化合物の体積の3倍以上であることが好ましい。3倍以下であると反応を均一に行なうことが困難となるので好ましくない。一方、1000倍以上であると反応装置が大きくなるので好ましくない。このような理由により、反応に用いる溶融塩の体積は、反応に用いるマンガン化合物の体積の5~50倍が好ましい。

【0029】本発明において、マンガンを含有する化合物には、酸化物、オキシ水酸化物、炭酸塩、塩化物、蔥酸塩、酢酸塩、硝酸塩および硫酸塩のうちの少なくとも1種以上が用いられる。特には、マンガンと上記した各種の金属元素Qおよび/またはMとの少なくとも共沈水酸化物、共沈オキシ水酸化物、共沈酸化物、混合酸化物、混合水酸化物のいずれかであることが好ましい。

【0030】本発明の製造方法においては、溶融塩とマンガンを含有する化合物を反応させた後、その反応混合物を急冷することが好ましく、この点も本発明の特徴の一つである。本発明によれば、結晶構造が層状岩塩型の単斜晶相である複合酸化物が得られる。

【0031】

【発明の実施の形態】本発明の式1 ($\text{Li}_y \text{MnO}_2$)における y は0.3~1.3が好ましい。 y が0.3未満であると二次電池として作動させるために負極にリチウム合金の使用を必要としたり、負極炭素に金属リチウムを予めドープすることがリチウムイオン電池製造時に必要となるので好ましくない。 y が1.3超であると放電容量が低下するので好ましくない。 y は特に好ましくは0.85~1.15であり、さらに好ましくは1付近である。

【0032】本発明の式2 ($\text{Li}_z \text{Mn}_x \text{M}_{1-x} \text{O}_2$)における x は0.4~1未満が好ましい。 x が0.4未満であると層状構造を維持出来なくなるので好ましくない。 x は特に好ましくは0.8~0.99が採用される。上記式2における z は0.3~1.3が好ましい。 z が0.3未満であると二次電池として作動させるために負極にリチウム合金の使用を必要としたり、負極炭素に金属リチウムを予めドープすることがリチウムイオン電池製造時に必要となるので好ましくない。 z が1.3超であると放電容量が低下するので好ましくない。 z は特に好ましくは0.85~1.15であり、さらに好ましくは1付近である。

【0033】本発明において、式1における y および式2における z はマンガン含有化合物とリチウム含有溶融塩との浴組成と反応温度、反応時間等により制御される。

【0034】上記式1および式2の複合酸化物は、結晶構造として斜方晶、単斜晶および LiCoO_2 と同様な菱面体晶系 (Rhombohedral) 空間群R-3mからなる層状構造を取りうるが、本発明の複合酸化物の中でも結晶構造が単斜晶層状岩塩型構造のものが、充放電サイクル耐久性が高いことから好ましい結晶構造である。

【0035】本発明の製造法において、反応に供するマンガンを含有する化合物（以下、「マンガン源原料」ともいう）および、金属元素（Q）および／または金属元素（M）を含有する化合物（以下、「金属元素源原料」ともいう）。また「金属元素（Q）および／または金属元素（M）」を単に「金属元素」と略す）の添加方法としては、あらかじめ、両者を均一な混合物としてから用いるとマンガンと金属元素が均一に固溶した本発明の複合酸化物を形成しやすいので好ましい。

【0036】なかでも、マンガン源原料および金属元素源原料が、マンガンと金属元素の共沈水酸化物、共沈酸化物または共沈オキシ水酸化物の少なくともいずれかであることがマンガンと金属元素がより均一な固溶体である本発明の複合酸化物ができるので特に好ましい。

【0037】また、金属元素源原料を溶液状態で共存させてから、その水溶液中にマンガン源原料を加えて乾燥・焼成することにより、マンガンと金属元素Mからなる

酸化物を得る方法は、溶液状態の金属元素源原料がマンガン源原料と反応しやすいため、比較的均一に固溶した本発明の複合酸化物を形成し易いので好ましい。また、別の方法として、水酸化リチウム ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) と金属元素の塩（例えば、硝酸銅 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ）との混合物を溶融塩とした中にマンガンを含有する化合物を添加して反応させる方法もある。

【0038】本発明の製造法において、マンガン源原料としては、酸化物 (Mn_2O_3 、 MnO 、 MnO_2 など)、これら酸化物の水和物、オキシ水酸化物などが挙げられる。マンガン源原料としては、3価のマンガンの化合物がより好ましい。これらのマンガン源原料は、単独で使用してもよく、2種以上を併用しても良い。

【0039】本発明の製造法において、金属元素源原料としては、単体金属、水酸化物、酸化物、オキシ水酸化物、塩化物、硝酸塩等が使用される。これらの金属元素源原料は、単独で使用してもよく、2種以上を併用しても良い。

【0040】本発明の製造法の具体例としては、例えば、まず水酸化リチウム粉末と水酸化カリウム粉末を混合し、加熱溶融させる（水酸化リチウムの融点は450°C、水酸化カリウムの融点は360°C）。本発明は、溶融塩の融点以上の温度で反応を行なう必要がある。複数の塩からなる混合溶融塩の場合は、単独塩の場合より融点が低下する場合があるため、反応温度は300~1200°Cの範囲で適宜選択される。温度が高い方が反応速度は高いが、あまり反応速度が高すぎると副反応が進みやすく反応の選択率が低下するので好ましくない。反応温度が低すぎると反応速度が低下し、反応に長時間を要するので好ましくない。好ましくは、500~900°Cが選ばれる。

【0041】本発明において、溶融塩中にマンガン源原料を添加、投入することにより反応が開始される。本発明の反応雰囲気は特に限定されないが、層状リチウムーマンガン複合酸化物を選択率良く得るために窒素あるいはアルゴン等の不活性ガス雰囲気であることが好ましい。反応雰囲気が酸素ガスを含有すると層状リチウムーマンガン複合酸化物の選択率が低下することがある。反応雰囲気中の酸素濃度は、好ましくは5000ppm以下、特に好ましくは50ppm以下である。

【0042】本発明の目的の一つである層状リチウムーマンガン複合酸化物は、リチウム塩からなる溶融塩とマンガンを含有する化合物との反応により生成されるが、この複合酸化物は、反応時間が長いとリチウム塩からなる溶融塩とさらに接触して、 Li_2MnO_3 に転化し、目的とする層状構造のリチウムーマンガン複合酸化物の選択率が低下する。したがって、反応時間が長すぎるのは好ましくない。

【0043】本発明の別目的の一つであるリチウムーマンガンスピネル複合酸化物合成時の反応雰囲気は10%

以上の酸素含有雰囲気が必要である。

【0044】本発明は、従来の合成法に較べて著しく反応時間が短く、生産性が良い特徴を有する。本発明における反応時間は反応温度との組み合わせにより適宜選択され、反応温度にもよるが、0.3～60分が採用される。反応時間が0.3分以下であると反応が激しく起こるため、副反応が起こり易く、また、反応を制御するのが困難となるので好ましくない。

【0045】好ましい反応時間は1～20分である。また、同じ理由により、層状構造のリチウムーマンガン複合酸化物が生成したら速やかに系の温度を低下させ、反応を停止することが好ましい。例えば、リチウムーマンガン複合酸化物からなる沈殿生成物を含有する溶融塩を入れた容器を水冷により急冷する。しかる後に、その容器内に純水を添加し、過剰のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等を水洗除去することにより、リチウムーマンガン複合酸化物、例えばLiMnO₂を単離し、乾燥することにより活物質粉末を得る。

【0046】本発明における複合酸化物としては、マンガンの一部を金属元素Mで置換したLi_{1-x}Mn_xM_{1-x}O₂が、非水リチウム二次電池に用いた際に、電池の初期容量あるいは充放電サイクル耐久性が向上するので特に好ましい。金属元素Mとしては、Al、Fe、Co、Ni、Cr、V、Mo、Ti、Mg、Nb、Ta、Agが好ましい。Mは、特に好ましくはCr、Al、Fe、Mgである。

【0047】本発明の複合酸化物の粉末に、アセチレンブラック、黒鉛、ケッヂエンブラック等のカーボン系導電材と結合材を混合することにより正極合剤が形成される。結合材には、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアミド、カルボキシメチルセルロース、アクリル樹脂等が用いられる。

【0048】本発明の複合酸化物の粉末と導電材と結合材ならびに結合材の溶媒または分散媒からなる、スラリーまたは混練物をアルミニウム箔、ステンレス箔等の正極集電体に塗布／担持させて正極板とする。セパレータには多孔質ポリエチレン、多孔質ポリプロピレンフィルムが使用される。

【0049】この正極板が用いられる非水リチウム二次電池において、その電解質溶液の溶媒は炭酸エステルが好ましい。炭酸エステルは環状、鎖状いずれも使用できる。環状炭酸エステルとしては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート(EC)等が例示される。鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等が例示される。

【0050】上記炭酸エステルを単独で、または2種以上を混合して使用することもできる。また、他の溶媒と混合して使用してもよい。なお、負極活物質の材料によ

っては、鎖状炭酸エステルと環状炭酸エステルを併用すると、放電特性、サイクル耐久性、充放電効率が改良できる場合がある。また、これらの有機溶媒にフッ化ビニリデンーへキサフルオロプロピレン共重合体(例えば、アトケム社製カイナー)を添加し、下記の溶質を加えることによりゲルポリマー電解質としても良い。

【0051】溶質としては、ClO₄−、CF₃SO₃−、BF₄−、PF₆−、AsF₆−、SbF₆−、CF₃CO₂−、(CF₃SO₂)₂N−等をアニオンとするリチウム塩のいずれか1種以上を使用することが好ましい。

10 上記の電解質溶液またはポリマー電解質は、リチウム塩からなる電解質を上記溶媒または溶媒含有ポリマーに0.2～2.0mol/lの濃度で添加するのが好ましい。この範囲を逸脱すると、イオン伝導度が低下し、電解質の電気伝導度が低下する。より好ましくは0.5～1.5mol/lが選定される。

【0052】負極活物質には、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な材料が用いられる。この負極活物質を形成する材料は特に限定されないが、例えばリチウム金属、リチウム合金、炭素材料、周期表14、15族の金属を主体とした酸化物、炭素化合物、炭化ケイ素化合物、酸化ケイ素化合物、硫化チタン、炭化ホウ素化合物等が挙げられる。

20 【0053】炭素材料としては、様々な熱分解条件で有機物を熱分解したものや人造黒鉛、天然黒鉛、土壤黒鉛、膨張黒鉛、鱗片状黒鉛等を使用できる。また、酸化物としては、酸化スズを主体とする化合物が使用できる。負極集電体としては、銅箔、ニッケル箔等が用いられる。

30 【0054】本発明における正極は、活物質を有機溶媒と混練してスラリとし、該スラリを金属箔集電体に塗布、乾燥、プレスして得ることが好ましい。本発明のリチウム電池の形状には特に制約はない。シート状(いわゆるフィルム状)、折り畳み状、巻回型有底円筒形、ボタン形等が用途に応じて選択される。

【0055】

【実施例】次に、本発明の具体的ないくつかの実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

40 【0056】[実施例1] 水酸化リチウム粉末(LiOH·H₂O)30gをニッケル製坩堝に入れ、アルゴン雰囲気下、電気炉で600℃に加熱し、LiOH溶融塩とした。この溶融塩に三酸化ニマンガン粉末6gを投下し、5分後に溶融塩中にリチウムーマンガン複合酸化物固体が沈殿している坩堝を電気炉から取り出し、水で坩堝を急冷した。しかる後に内容物に純水を添加して、水酸化リチウムと溶融塩表面に浮上した副生成物とを除去し、坩堝内の沈殿物を回収した。沈殿物のCu-Kα線を用いたX線回折スペクトルを図1に示す。図1より、この沈殿物は斜

方晶 LiMnO_2 を主体とし、单斜晶を一部に含む構造であると同定された。同様の方法で上記の副生成物は Li_2MnO_3 であると同定された。上記の沈殿物を活物質粉末として用い、この活物質粉末とアセチレンブラックとポリテトラフルオロエチレンとを 80/15/5 の重量比でトルエンを加えつつ混練し、シート状とした。このシートを径 13 ミリに打ち抜き、180°C にて 2 時間真空乾燥した。そして、アルゴングローブボックス内で該シートを径 18 ミリの 20 μm アルミニウム箔正極集電体上に載置して正極体を得た。セパレータには厚さ 25 μm の多孔質ポリプロピレンを用い、負極には厚さ 500 μm の金属リチウム箔を用い、負極集電体に SUS316 を使用し、正極側 SUS316 L ケースと負極側 SUS316 キャップを用い、電解液には 1MLiPF₆/EC+DEC (1:1) を用いて、コインセル径 20 ミリ、厚さ 3.2 ミリのコインセル型電池をアルゴングローブボックス内で 2 セル組み立てた。2 セルの内の一方向の電池を、大気中にて 25°C 恒温槽内において、正極活物質 1 g につき 30 mA で 4.3 V まで電圧カットにて定電流充電した後、正極活物質 1 g につき 30 mA で 2.0 V まで電圧カットにて定電流放電し、初期の放電容量と放電エネルギーを求めた結果、それぞれ 110 mAh/g、330 mWh/g であった。また、2 セルの内の他方の電池については、大気中にて 60°C 恒温槽内で、正極活物質 1 g につき 30 mA で 4.3 V まで定電流充電した後、正極活物質 1 g につき 30 mA で 2.0 V まで定電流放電し、初期の放電容量と放電エネルギーを求めた結果、それぞれ 168 mAh/g、492 mWh/g であった。

【0057】 [実施例 2] 水酸化カリウム粉末 (KOH) 12 g と、水酸化リチウム粉末 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) 18 g をニッケル製坩堝に入れ、アルゴン雰囲気下、電気炉で 600°C に加熱し、 LiOH-KOH 混合溶融塩とした。この溶融塩に三酸化二マンガン粉末 6 g を投下し、5 分後に溶融塩中にリチウムーマンガン複合酸化物固体が沈殿している坩堝を電気炉から取り出し、水で坩堝を急冷した。しかる後に内容物に純水を添加して、水酸化リチウムと溶融塩表面に浮上した副生成物とを除去し坩堝内の沈殿物を回収した。沈殿物の収量は 4.5 g であった。この沈殿物の Cu-K α 線を用いた X 線回折スペクトルを図 2 に示す。図 2 より、この沈殿物は層状岩塩型单斜晶 LiMnO_2 を主体とし、斜方晶を一部に含む構造であると同定された。同様の方法で上記副生成物は Li_2MnO_3 であると同定された。上記の沈殿物を活物質粉末として用いた他は、上記実施例 1 と同様な方法でコインセル型電池を 2 セル組み立て、電池性能を調べた。25°C 恒温槽中における初期の放電容量と放電エネルギーを求めた結果、それぞれ 158 mAh/g、498 mWh/g であった。また、60°C 恒温槽中における初期の放電容量と放電エネルギーを求めた結果、それぞれ 188 mAh/g、599 mWh/g であった。

【0058】 [実施例 3] 電解二酸化マンガン粉末に硝酸クロム水溶液を含浸させて乾燥した後、650°C にて 3 時間大気中で焼成することにより、 $\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$ 粉末を得た。水酸化リチウム粉末 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) 30 g をニッケル製坩堝に入れ、アルゴン雰囲気下、電気炉で 600°C に加熱し、 LiOH 溶融塩とした。この溶融塩に $\text{Mn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_3$ 粉末 6 g を投下し、5 分後に溶融塩中にリチウムーマンガノークロム複合酸化物固体が沈殿している坩堝を電気炉から取り出し、水で坩堝を急冷した。しかる後に内容物に純水を添加して、水酸化リチウムと溶融塩表面に浮上した副生成物とを除去し坩堝内の沈殿物を回収した。沈殿物の収量は 4.5 g であった。この沈殿物の Cu-K α 線を用いた X 線回折スペクトルを図 3 に示す。図 3 より、この沈殿物は層状岩塩型单斜晶 $\text{LiMn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_2$ であると同定された。同様の方法で上記副生成物は $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ であると同定された。この活物質粉末を用いた他は、上記実施例 1 と同様な方法でコインセル型電池を 2 セル組み立て、電池性能を調べた。25°C 恒温槽中における初期の放電容量と放電エネルギーを求めた結果、それぞれ 158 mAh/g、498 mWh/g であった。また、60°C 恒温槽中における初期の放電容量と放電エネルギーを求めた結果、それぞれ 188 mAh/g、599 mWh/g であった。

【0059】 [実施例 4] 電解二酸化マンガン粉末に硝酸鉄水溶液を含浸させて乾燥した後、650°C にて 3 時間大気中で焼成することにより、 $\text{Mn}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ 粉末を得た (工程 A)。水酸化カリウム粉末 (KOH) 10 g と、水酸化リチウム粉末 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) 2 g をニッケル製坩堝に入れ、アルゴン雰囲気下、電気炉で 600°C に加熱し、 LiOH-KOH 混合溶融塩 (LiOH 1 モルに対し KOH 3.7 モル) とした。この溶融塩に上記の $\text{Mn}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ 粉末 2 g を投下し、5 分後に溶融塩中にリチウムーマンガン複合酸化物固体が沈殿している坩堝を電気炉から取り出し、水で坩堝を急冷した。しかる後に内容物に純水を添加して、水酸化リチウムと水酸化カリウムを除去した。溶融塩表面に浮上する副生成物は認められなかつた。室温下にて純水で水洗後坩堝内の沈殿物を回収した。沈殿物を 60°C で乾燥した (工程 B)。沈殿物の収量は 1.81 g であった。この沈殿物の Cu-K α 線を用いた X 線回折スペクトルを図 4 に示す。図 4 より、この沈殿物は斜方晶 LiMnO_2 構造および单斜晶 LiMnO_2 構造を有することが判る。上記の Mn/Fe が 0.95/0.05 (原子比) であるリチウム含有層状マンガン複合酸化物からなる沈殿物を活物質粉末として用い、この活物質粉末とアセチレンブラックとポリテト

ラフルオロエチレンとを80/15/5の重量比でトルエンを加えつつ混練し、シート状とした。このシートを径13ミリに打ち抜き、180°Cにて2時間真空乾燥した。そして、アルゴングローブボックス内で該シートを直径18ミリの厚さ20μmアルミニウム箔正極集電体上に載置して正極体を得た。セパレータには厚さ25μmの多孔質ポリプロピレンを用い、負極には厚さ500μmの金属リチウム箔を用い、負極集電体にSUS316を使用し、正極側SUS316Lケースと負極側SUS316キャップを用い、電解液には1MLiPF₆/EC+DEC(1:1)を用いて、コインセル径20ミリ、厚さ3.2ミリのコインセル型電池をアルゴングローブボックス内で2セル組み立てた。この2セルの内の方の電池を、大気中にて25°C恒温槽内において、正極活物質1gにつき30mAで4.3Vまで電圧カットにて定電流充電した後、正極活物質1gにつき30mAで2.0Vまで電圧カットにて定電流放電し、初期の放電容量と放電エネルギーを求めた結果、それぞれ208mA h/g、626mWH/gであった。また、2セルの内の方の電池については、大気中にて60°C恒温槽内で、正極活物質1gにつき30mAで4.3Vまで定電流充電した後、正極活物質1gにつき30mAで2.0Vまで定電流放電し、初期の放電容量と放電エネルギーを求めた結果、それぞれ228mA h/g、702mWH/gであった。

【0060】[実施例5] 上記実施例4の工程Aにおいて、硝酸鉄の替わりに硝酸アルミニウムを用いた他は実施例4と同様にしてMn_{1.9}A_{1.0.1}O₃を合成した。さらに上記実施例4の工程BにおいてMn_{1.9}

F_{0.1}O₃粉末2gの替わりに、上記のMn_{1.9}A_{1.0.1}O₃粉末を2g用いて、上記実施例4と同様にして反応せしめ、沈殿物1.80gを得た。副反応生成物は認められなかった。この生成物のCu-K_α線を用いたX線回折スペクトルを図5に示す。図5より、この沈殿物は単斜晶LiMnO₂構造を主体とし、斜方晶LiMnO₂構造が共存した混合物であることが判る。上記のMn/A₁が0.95/0.05(原子比)であるリチウム含有層状マンガン複合酸化物からなる沈殿物を活物質粉末として用いた他は、上記実施例4と同様な方法でコインセル型電池を2セル組み立てて、電池性能を調べた。25°C恒温槽中における初期の放電容量と放電エネルギーを求めた結果、それぞれ215mA h/g、664mWH/gであった。また、60°C恒温槽中における初期の放電容量と放電エネルギーを求めた結果、それぞれ247mA h/g、779mWH/gであった。

【0061】[実施例6] 上記実施例4の工程Aにおいて、硝酸鉄の替わりに硝酸クロムを用いた他は実施例4と同様にしてMn_{1.9}Cr_{0.1}O₃を合成した。さらに上記実施例4の工程BにおいてMn_{1.9}Fe

O₃粉末2gの替わりに、上記のMn_{1.9}Cr_{0.1}O₃粉末を2g用いて、上記実施例4と同様に反応せしめ、沈殿物1.81gを得た。副反応生成物は認められなかった。この生成物のCu-K_α線を用いたX線回折スペクトルを図6に示す。図6より、この沈殿物は単斜晶LiMnO₂構造を有することが判る。上記のMn/Crが0.95/0.05(原子比)であるリチウム含有層状マンガン複合酸化物からなる沈殿物を活物質粉末として用いた他は、上記実施例4と同様な方法でコインセル型電池を2セル組み立てて、電池性能を調べた。25°C恒温槽中における初期の放電容量と放電エネルギーを求めた結果、それぞれ197mA h/g、601mWH/gであった。また、60°C恒温槽中における初期の放電容量と放電エネルギーを求めた結果、それぞれ222mA h/g、696mWH/gであった。

【0062】[実施例7] 上記実施例4の工程Aにおいて、硝酸鉄の替わりに硝酸コバルトを用いた他は上記実施例4と同様にしてMn_{1.9}Co_{0.1}O₃を合成した。さらに上記実施例4の工程BにおいてMn_{1.9}

Fe_{0.1}O₃粉末2gの替わりに、上記のMn_{1.9}Co_{0.1}O₃粉末を2g用いて、上記実施例4と同様にして反応せしめ、沈殿物1.81gを得た。副反応生成物は認められなかった。この生成物のCu-K_α線を用いたX線回折スペクトルを図7に示す。図7より、この沈殿物は単斜晶LiMnO₂構造を有することが判る。上記のMn/Coが0.95/0.05(原子比)であるリチウム含有層状マンガン複合酸化物からなる沈殿物を活物質粉末として用いた他は、上記実施例4と同様な方法でコインセル型電池を1セル組み立てて、電池性能を調べた。60°C恒温槽中における初期の放電容量と放電エネルギーを求めた結果、それぞれ237mA h/g、741mWH/gであった。

【0063】[実施例8] 上記実施例4の工程Aにおいて、硝酸鉄の替わりに硝酸銀を用いた他は上記実施例4と同様にしてMn_{1.9}Ag_{0.1}O₃を合成した。さらに上記実施例4の工程BにおいてMn_{1.9}Fe

O₃粉末2gの替わりに、上記のMn_{1.9}Ag_{0.1}O₃粉末を2g用いて、上記実施例4と同様に反応せしめ、沈殿物1.81gを得た。副反応生成物は認められなかった。この生成物のCu-K_α線を用いたX線回折スペクトルを図8に示す。図8より、この沈殿物は単斜晶LiMnO₂構造を主体とし、斜方晶LiMnO₂構造が共存した混合物であることが判る。上記のMn/Agが0.95/0.05(原子比)であるリチウム含有層状マンガン複合酸化物からなる沈殿物を活物質粉末として用いた他は、上記実施例4と同様な方法でコインセル型電池を1セル組み立てて、電池性能を調べた。60°C恒温槽中における初期の放電容量と放電エネルギーを求めた結果、それぞれ215mA h/g、659mWH/gであった。

【0064】 [実施例9] 上記実施例4の工程Aにおいて、硝酸鉄の替わりに硝酸ニッケルを用いた他は上記実施例4と同様にして $Mn_{1.9}Ni_{0.1}O_3$ を合成した。さらに上記実施例4の工程Bにおいて $Mn_{1.9}Fe_{0.1}O_3$ 粉末2gの替わりに、上記の $Mn_{1.9}Ni_{0.1}O_3$ 粉末を2g用いて、上記実施例4と同様に反応せしめ、沈殿物1.80gを得た。副反応生成物は認められなかった。この生成物のCu-K α 線を用いたX線回折スペクトルを図9に示す。図9より、この沈殿物は菱面体晶系(Rhombohedral)空間群R-3mからなる層状構造であることが判る。上記のMn/Niが0.95/0.05(原子比)であるリチウム含有層状マンガン複合酸化物からなる沈殿物を活物質粉末として用いた他は、上記実施例4と同様な方法でコインセル型電池を1セル組み立てて、電池性能を調べた。60°C恒温槽中における初期の放電容量と放電エネルギーを求めた結果、それぞれ229mA·h/g、726mWh/gであった。

【0065】

【発明の効果】本発明の短時間の合成反応による製造方法により得られた複合酸化物を正極活物質に用いることにより、広い電圧範囲での使用を可能で、初期容量が大きいとともに、サイクル特性の高い非水リチウム二次電*

* 池を得ることができる。また、従来用いられていたコバルトやニッケルに比べて安価なマンガンを主原料に用いることにより、安価なりチウム二次電池用材料を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1における沈殿物のCu-K α 線を用いたX線回折スペクトル図。

【図2】実施例2における沈殿物のCu-K α 線を用いたX線回折スペクトル図。

10 【図3】実施例3における沈殿物のCu-K α 線を用いたX線回折スペクトル図。

【図4】実施例4における沈殿物のCu-K α 線を用いたX線回折スペクトル図。

【図5】実施例5における沈殿物のCu-K α 線を用いたX線回折スペクトル図。

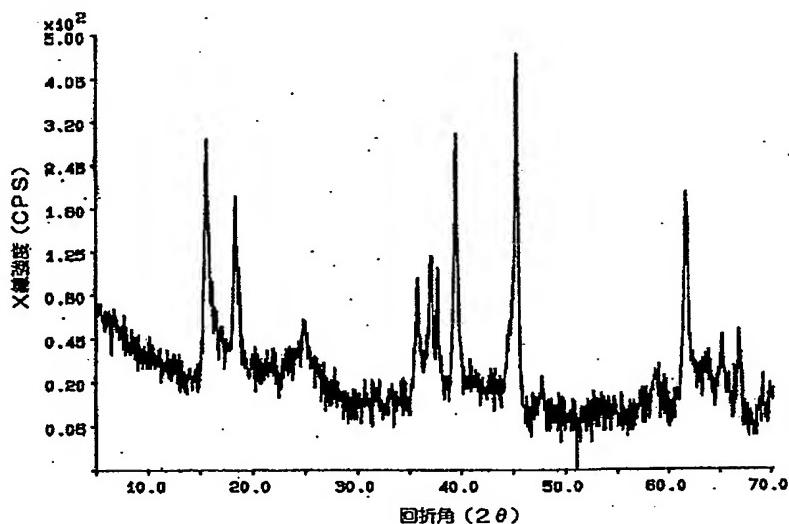
【図6】実施例6における沈殿物のCu-K α 線を用いたX線回折スペクトル図。

【図7】実施例7における沈殿物のCu-K α 線を用いたX線回折スペクトル図。

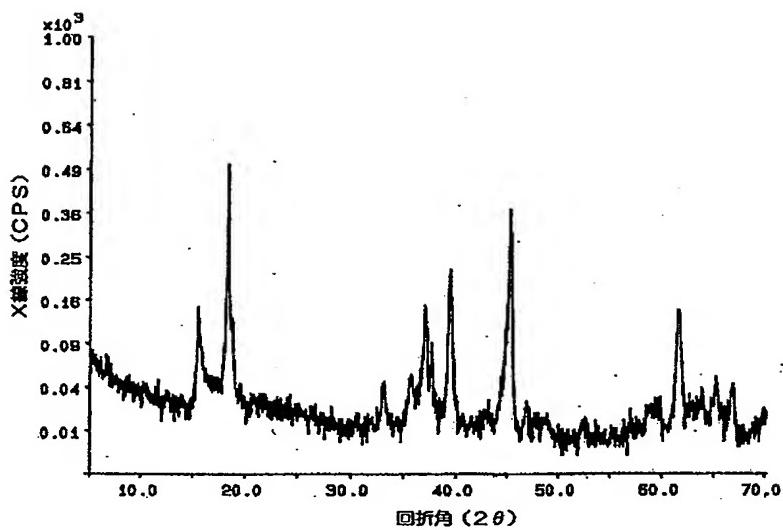
20 【図8】実施例8における沈殿物のCu-K α 線を用いたX線回折スペクトル図。

【図9】実施例9における沈殿物のCu-K α 線を用いたX線回折スペクトル図。

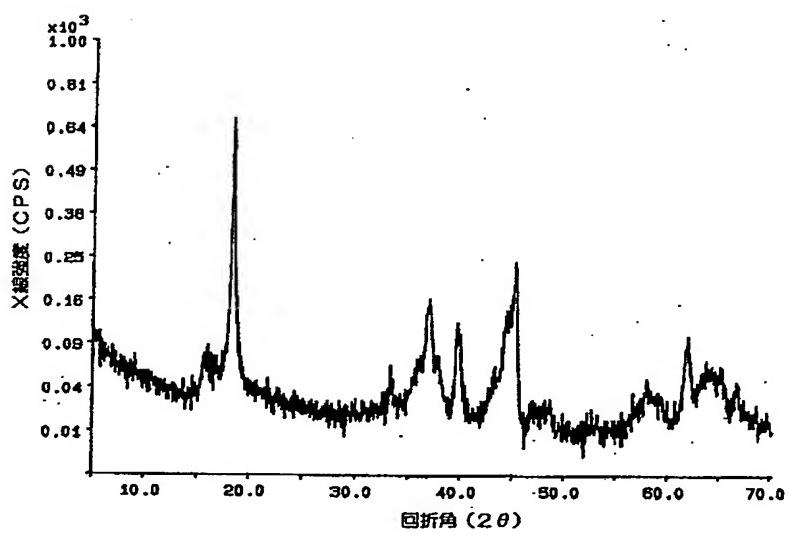
【図1】



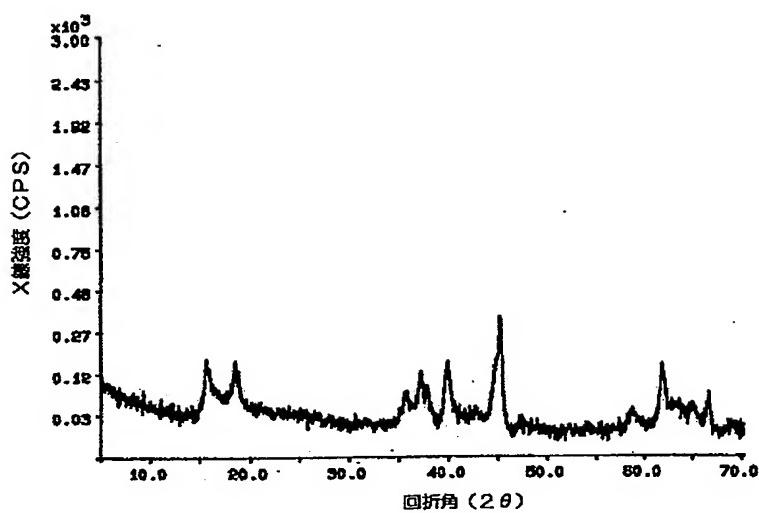
【図2】



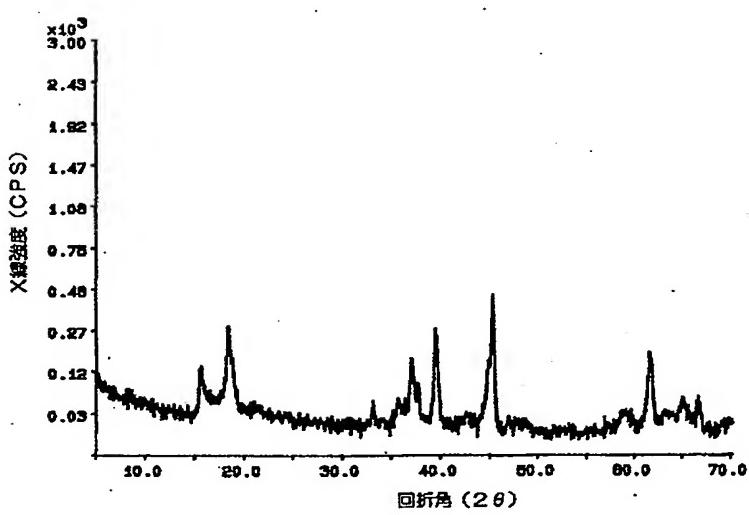
【図3】



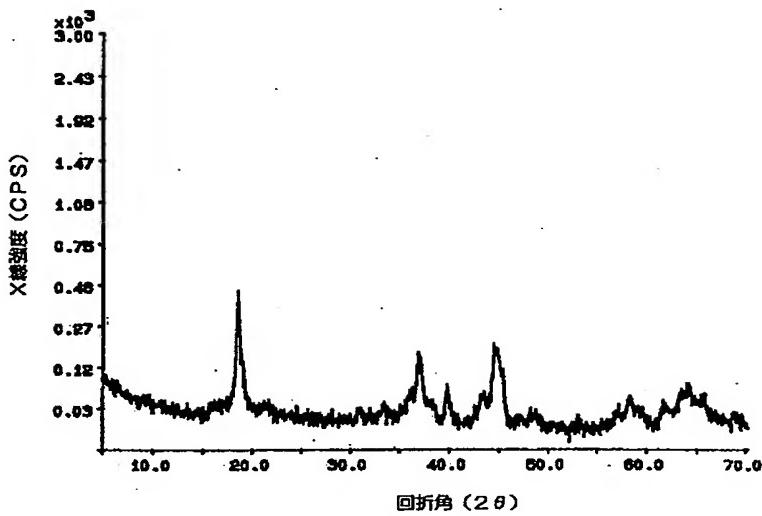
【図4】



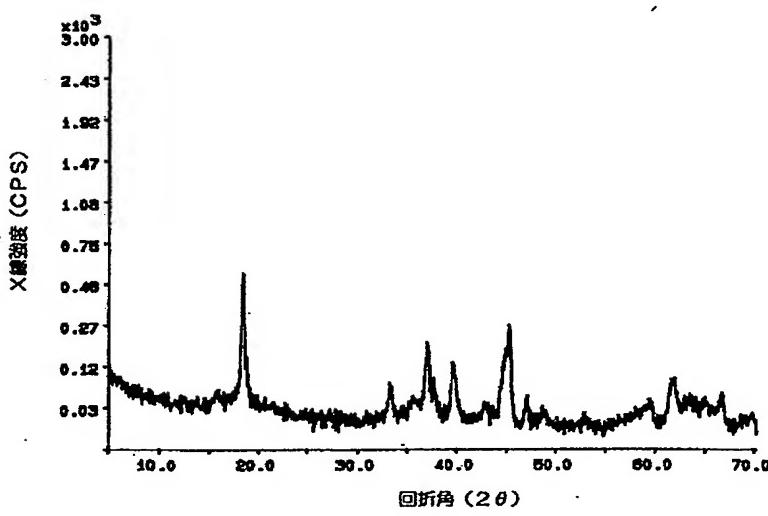
【図5】



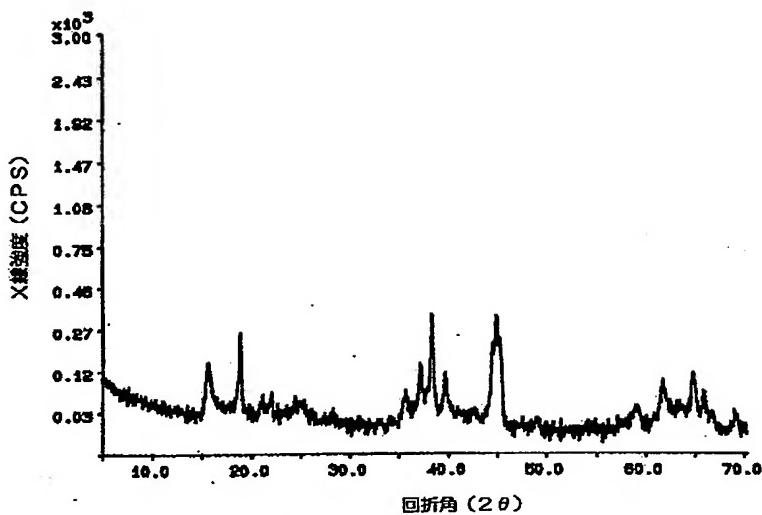
【図6】



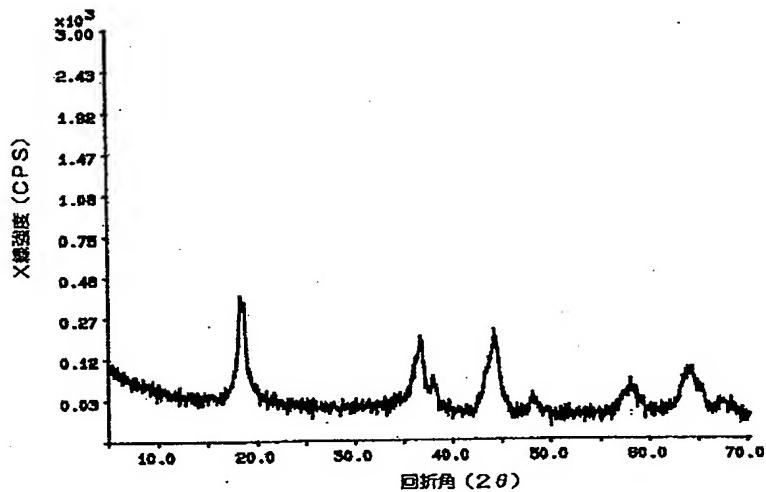
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB01 AB03 AC06 AD03
AD06 AE05
5H029 AJ03 AJ05 AJ14 AK03 AL06
AL12 AM03 AM04 AM05 AM07
CJ02 CJ28 DJ16 DJ17 HJ02
HJ14
5H050 AA07 AA08 AA19 BA17 CA09
CB07 CB12 EA24 FA17 FA19
GA02 GA27 HA02 HA14